

## EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

RECEIVED  
CENTRAL FAX CENTER  
OCT 07 2008PUBLICATION NUMBER : 2000247683  
PUBLICATION DATE : 12-09-00APPLICATION DATE : 04-03-99  
APPLICATION NUMBER : 11056408

APPLICANT : NITTO BOSEKI CO LTD;

INVENTOR : SUGANO KOJI;

INT.CL. : C03C 13/00 C03C 13/02.

TITLE : CORROSION RESISTANT GLASS FIBER

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a glass fiber which is produced using inexpensive raw materials, easy to spin, and excellent in productivity and in corrosion resistance and which is improved in acid resistance and reduced in dielectric constant and in which the contents of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and F<sub>2</sub> are decreased as much as possible.

SOLUTION: The glass fiber contains, by weight, 56 to 63% SiO<sub>2</sub>, 0.5 to 3% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 12 to 16% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 16 to 25% CaO, 0.1 to 6% MgO, 0.1 to 5% ZnO, 1 to 8% MgO+ZnO, ≥0 and <0.5% TiO<sub>2</sub>, 0 to 1% Na<sub>2</sub>O, 0 to 1% K<sub>2</sub>O and 0.1 to 1.0% Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O and 0.05 to 1% F<sub>2</sub>.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-247683  
(P2000-247683A)

(43) 公開日 平成12年9月12日 (2000.9.12)

(51) Int.Cl.  
C 0 3 C 13/00  
13/02

識別記号

F I  
C 0 3 C 13/00  
13/02テ-マ-ト\* (参考)  
4 G 0 6 2

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-56408

(22) 出願日 平成11年3月4日 (1999.3.4)

(71) 出願人 000003975

日東紡績株式会社

福島県福島市郷野目字東1番地

(72) 発明者 菅野 浩司

福島県福島市泉字泉川20-6

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐食性を有するガラス繊維

(57) 【要約】

【課題】 ガラス繊維中の  $B_2O_3$ 、 $F_2$  の含有量を出来るだけ減少させたガラス繊維の耐酸性を向上させ、誘電率を小さくし、しかも原料が安価で、紡糸し易く生産性の良い耐食性の有るガラス繊維を提供する。

【解決手段】 本発明のガラス繊維は、重量%で  $SiO_2$  58~63%、 $B_2O_3$  0.5~3%、 $Al_2O_3$  1~16%、 $CaO$  16~25%、 $MgO$  0.1~6%、 $ZnO$  0.1~5%、 $MgO+ZnO$  1~8%、 $TiO_2$  0~0.5%未満、 $Na_2O$  0~1%、 $K_2O$  0~1%、 $Na_2O+K_2O$  0.1~1%、 $F_2$  0.05~1%を含む。

(2) 000-247683 (P2000-ch&gt;今案

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】重量%でSiO<sub>2</sub> 56~63%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5~3%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12~16%、CaO 16~25%、MgO 0.1~6%、ZnO 0.1~5%、MgO+ZnO 1~8%、TiO<sub>2</sub> 0~0.5%未満、Na<sub>2</sub>O 0~1%、K<sub>2</sub>O 0~1%、Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O 0.1~1%、F<sub>2</sub> 0.05~1%を含むことを特徴とする耐食性を有するガラス繊維。

【請求項2】 紡糸温度と液相温度の差が少なくとも60℃以上であることを特徴とする請求項1記載のガラス繊維組成。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、Eガラス繊維と同等の生産性があり、しかも同等の機械的特性や電気的特性を持つ、耐酸性、耐水性に優れた耐食性ガラス繊維に関するものである。

【0002】

【従来の技術】現在FRPなどの繊維補強樹脂製品に使用されているガラス繊維の大部分はEガラス繊維と呼ばれるSiO<sub>2</sub> 52~56重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12~16重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5~8重量%、CaO 15~25重量%を主成分とするガラス繊維である。(以下本発明において、%は断りのない限り重量%を意味する。)この組成のガラス繊維が製造されはじめて既に50年以上経過したにもかかわらず、現在なお世界で生産されるほとんどのガラス繊維がEガラス繊維である理由は、その熔融状態のガラスの失透温度が紡糸に適した温度よりも約100℃低く、紡糸上のトラブルがなく非常に生産性が高いためである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、Eガラス繊維は耐酸性が悪く、用途が拡大しているFRP下水管の補強材、コンクリート下水道管などの内側のライニングやバッテリーセパレーターなど耐酸性が要求される分野には使用出来ない。このためECRという略称で呼ばれる耐酸性ガラス繊維をはじめとして、多数の組成を有するガラス繊維が開発されているが、Eガラスに比べて紡糸し難い、電気特性がわるいなど種々の問題があり更なる改良が望まれている。本発明において耐食性は、耐酸性と耐水性を含むより広い概念である。また、Eガラス繊維は組成中に多量のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有し、ガラス原料の熔融を容易にするためF<sub>2</sub>成分が配合されているが、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>資源の生産量の減少、F<sub>2</sub>の環境汚染対策費用の増加などにより製造価格の上昇が問題となっている。本発明の解決しようとする課題は、具体的には、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、F<sub>2</sub>の含有量を減少させても熔融ガラスの紡糸温度が1300℃以下で、液相温度が紡糸温度よりも60℃以上低く紡糸し易い、耐酸性、耐水性に優れ、しか

も機械的物性、電気的物性がEガラス繊維なみであるガラス繊維を得ることである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の耐食性ガラス繊維は、以下の組成のものである。

成分	割合(重量%)
SiO <sub>2</sub>	56~63
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5~3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12~16
CaO	16~25
MgO	0.1~6
ZnO	0.1~5
MgO+ZnO	1~8
TiO <sub>2</sub>	0~0.5未満
Na <sub>2</sub> O	0~1
K <sub>2</sub> O	0~1
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	0.1~1
F <sub>2</sub>	0.05~1

これら成分の合計が少なくとも99.0%であり、この他に、原料に含まれている微量の不純物、炉材からの溶出成分などを含めて100重量%となる。この組成は、粘度が1000ポイズの温度が1174~1297℃の範囲であり、粘度が1000ポイズの温度よりも少なくとも60℃低い液相温度を持つ。そのため高温の操業条件にもかかわらず、失透することなく紡糸が可能である。

【0005】このような組成にすることにより、紡糸温度を1300℃以下、液相温度を紡糸温度よりも60℃以上低くなるよう、しかも耐酸性が優れた組成とすることができた。SiO<sub>2</sub>はガラスの耐酸性を向上させる成分である。56%未満では耐酸性が十分でなく、63%を越えると熔融温度が高くなると共に液相温度も高くなり、紡糸性が悪化する。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はガラスの溶解性を向上させると共に液相温度を下げ、さらに誘電特性を小さくする成分である。0.5%未満では熔融温度が高くなり、3%を越えると耐酸性が悪化する。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はガラスの耐水性を向上させると共に、液相温度を下げる成分である。12%未満では液相温度が高くなり紡糸性が悪くなる。16%を越えると耐水性は良くなるが熔融温度が高くなりすぎる。CaOはガラスの耐水性を向上させるとともにガラスの粘度を下げ溶解性を向上させる成分である。16%未満では熔融温度が高くなりすぎ25%を越えると液相温度が高くなり紡糸性が悪くなるとともに誘電率が悪くなる。

【0006】MgOはガラスの粘度を下げ溶解性を向上させる成分である。0.1%未満では効果が得られず6%を越えると液相温度が高くなり紡糸性が悪くなる。ZnOはガラスの粘度を下げ溶解性を向上させると共に耐酸性を向上させる成分である。0.1%未満では耐酸性が悪くなり、5%を越えると液相温度が高くなり紡糸性

(3) 000-247683 (P2000-ch'83)

が悪くなる。本発明では溶解性と耐酸性を考慮し、MgOとZnOの含量を1~8%とする。1%未満では溶解性が悪化し、溶解温度が高くなり、8%を越えると液相温度が高くなり紡糸性が悪くなる。

【0007】TiO<sub>2</sub>は溶解性を向上させる成分であるが、ガラスが黄色に着色し、このガラス繊維を使用したFRPなどの製品の色調に悪影響をおよぼす。適正範囲は0~0.5%未満である。Na<sub>2</sub>OとK<sub>2</sub>Oといったアルカリ金属酸化物は、ガラスの粘度を下げ溶解性を向上させる成分である。Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>Oが0.1%未満では溶解温度を低下させる効果が少なく、1.0%を越えると耐水性や電気特性が悪くなる。F<sub>2</sub>は、ガラスの溶解性を向上させるとともに、誘電特性を改善する成分である。0.05%未満では効果が少なく、1%を越えると効果の増加が少ない。上記成分の他に、5%以下の範囲でFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO<sub>2</sub>、SrO、BaO、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>などの成分を添加しても良い。また、原料の不純物として通常必然的に含まれるTiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SrO等や、耐火物の浸食等からCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やZrO<sub>2</sub>等がそれぞれ1%以下程度混入することがある。

【0008】他の望ましい実施態様としては、SiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、ZnO、MgO+ZnO、TiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O、F<sub>2</sub>の量は以下のである。

成分	割合(重量%)
SiO <sub>2</sub>	58~63
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5~2.5
CaO	17~24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12~15
MgO	0.1~5
ZnO	0.1~5
MgO+ZnO	1~7
TiO <sub>2</sub>	0~0.4
Na <sub>2</sub> O	0~1
K <sub>2</sub> O	0~1
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	0.1~1
F <sub>2</sub>	0.05~1

この組成は、粘度が1000ポイズの温度が1224~1290℃の範囲であり、粘度が1000ポイズの温度より少なくとも70℃低い液相温度を持つ。

【0009】更に好ましいSiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、ZnO、MgO+ZnO、TiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O、F<sub>2</sub>の量は以下である。

成分	割合(重量%)
SiO <sub>2</sub>	58~62
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5~2
CaO	18~24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12~14
MgO	0.1~5
ZnO	0.1~4

MgO+ZnO	1~7
TiO <sub>2</sub>	0~0.4
Na <sub>2</sub> O	0~1
K <sub>2</sub> O	0~1
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	0.1~0.9
F <sub>2</sub>	0.05~1

更に、特に好ましいのは、Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>Oが0.8重量%以下、さらに好ましくは0.5重量%以下である。

【0010】特に好ましい態様の一例として、連続繊維は次の組成をもっている。SiO<sub>2</sub> 59.12%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.10%、CaO 21.30%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12.48%、MgO 2.44%、ZnO 2.56%、Na<sub>2</sub>O 0.33%、K<sub>2</sub>O 0.11%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.14%、TiO<sub>2</sub> 0.12%、F<sub>2</sub> 0.30%。このガラスは1000ポイズの温度が1245℃、液相温度1135℃、両温度の差、デルタTは約110℃である。

【0011】

【発明の実施の形態】このガラス繊維は、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とF<sub>2</sub>の量を出来るだけ少なく使用してしかも、紡糸性を良くして生産性をEガラス繊維並にして、耐酸性を従来の耐酸性ガラス繊維と同程度或いはそれ以上に向上させ、誘電率を小さくしたものである。本発明のガラス繊維は、従来のガラス繊維と同じ公知の方法により製造される。ガラス繊維原料はクレー、シリカサンド、アルミナ、コレマナイト、ライムストーン、消石灰、ドロマイト、螢石など公知のEガラス繊維に使用する原料の他に、粉末状のZnO、TiO<sub>2</sub>を通常の操業と同様に計量、混合する。混合した原料を溶解炉中に投入し溶解、清澄し、フォアハースの下部に取りつけた繊維を作るブッシングに導く。フォアハースとブッシングの温度は、溶融ガラスが紡糸に適した粘度になるよう調整される。溶融ガラスはブッシングに設けられた、多数のノズルチップから引き出され高速で延伸され、集束剤を付与されて、巻き取られる。

【0012】

【実施例】以下実施例により本発明の特徴を説明する。本実施例においては、紡糸性の難易度はこの明細書中でも記載したように紡糸温度と液相温度から容易に推定出来るので、実施例では紡糸することなく紡糸温度と液相温度の測定からその差(ΔT)を算出し、紡糸の難易度の判定資料として表1、表2に示した。

<実施例>実施例1、2、3、4は本発明のガラス繊維組成であり、表1に示すガラス繊維の組成となるように原料を調合した。その混合した原料を白金るつぽに入れて、1500℃で8時間溶融し均一な溶融ガラスとした後、カーボン板の上に流し出し、冷却して試料とするガラスを得た。混合した原料の溶融過程を観察したが均一な溶融ガラスになるまでの時間は、Eガラスの場合と差がなかった。紡糸温度(溶融ガラスの粘度が1000ポ

(4) 000-247683 (P2000- 章

イズになる温度)の測定は用意したガラスを白金のつぼ中で再熔融し、高温回転粘度計を用いて測定した。液相温度(その温度以上ではガラスの中に結晶が存在しない温度)の測定は用意したガラスを直径約500~1000 $\mu$ mの粉末に砕き、白金ボートに入れ、温度勾配がある炉内に静置し12時間保持し、取り出した試料の結晶発生位置を顕微鏡で観察する方法で測定した。

【0013】耐酸性は、各実施例のガラスを白金のつぼ中で再熔融し、直径13 $\mu$ mのガラス繊維を紡糸したものを使用し、そのガラス繊維2gを200mlの80℃に加熱した10重量%の硫酸溶液中に5時間浸漬したときの重量減少を測定し元の繊維重量に対する割合を算出した。

【0014】耐水性は、耐酸性の試験に用いた直径13 $\mu$ mのガラス繊維を2g取り200mlの96℃に加熱した蒸留水中に100時間浸漬したときの重量減少を測定し元の繊維重量に対する割合を算出した。

【0015】誘電率は、熔融したガラスを徐冷し厚さ2mmに鏡面研磨したものをLCRメーター(HEWLETT PACKARD社製)を用いて測定した。

【0016】実施例1, 2, 3はいずれも耐酸性試験の重量減少率が0.5%以下であり、耐水性は0.4%以下であり、誘電率は6.5以下の良好な値を示した。

【0017】<比較例>比較例1は従来のEガラス、比

較例2~4は本発明の範囲外の組成であり、比較例5は耐酸性ガラスのECRガラスの組成である。実施例と同様な試験を行い表2に結果を示した。耐酸性を各実施例と比較例1のEガラス繊維と比較すると耐酸性が大幅に向上し、比較例5のECR耐酸ガラス繊維と比較すると同等の耐酸性を有し、しかも誘電率が低いことがわかる。そしてECRガラスは高価なTiO<sub>2</sub>原料を大量に使用するが、本発明の組成はTiO<sub>2</sub>は極めて少量であるため、着色もなく、原料価格も安いという点で大きい違いがある。比較例2~4は何れも、本発明の組成と近似しているが、特許請求の範囲に含まれない組成で、比較例2はB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とF<sub>2</sub>を含まないもので、耐酸性は十分だが、紡糸性がEガラスより悪く、誘電率が高い。比較例3は耐酸性がやや悪く、誘電率も大きく、TiO<sub>2</sub>を多く含むためガラスが黄色く着色した。比較例4は紡糸性、耐酸性、誘電率が実施例と同じかそれ以上である。しかしながら紡糸温度が高く、無駄な溶解エネルギーを必要とするばかりでなく、炉材、紡糸用ノズルチップが多数配置された白金合金のブッシングの消耗も増加する、また高温のためブッシング表面の温度を均一にコントロールすることが困難になり、糸切れ、繊維径のバラツキの増大などの問題が発生する。

【0018】

【表1】

	実施例			
	1	2	3	4
SiO <sub>2</sub>	59.5	59.8	60.5	60.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5	0.6	1.2	1.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.5	13.1	12.8	14.0
CaO	22.0	23.1	20.4	20.0
MgO	2.5	1.7	2.6	3.0
ZnO	1.0	0.8	1.2	0.5
MgO+ZnO	3.5	2.5	3.8	3.5
Na <sub>2</sub> O	0.4	0.4	0.2	0.1
K <sub>2</sub> O	0.1	0.1	0.4	0.4
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	0.5	0.5	0.6	0.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	0.2	0.2	0.1
TiO <sub>2</sub>	0.2	0.0	0.2	0.3
F <sub>2</sub>	0.1	0.2	0.3	0.6
紡糸温度(℃)	1255	1265	1270	1275
液相温度(℃)	1140	1150	1150	1155
$\Delta T$ (℃)	115	115	120	120
耐酸性(%)	0.5	0.5	0.3	0.4
耐水性(%)	0.3	0.3	0.3	0.3
誘電率	6.3	6.4	6.4	6.2

$$\Delta T(^\circ\text{C}) = \text{紡糸温度}(^\circ\text{C}) - \text{液相温度}(^\circ\text{C})$$

$$\text{耐酸性}(\%) = (\text{耐酸試験前繊維重量} - \text{耐酸試験後繊維重量}) \times 1 / \text{耐酸試験前繊維重量} \times 100$$

$$\text{耐水性}(\%) = (\text{耐水試験前繊維重量} - \text{耐水試験後繊維$$

$$\text{重量}) \times 1 / \text{耐水試験前繊維重量} \times 100$$

【0019】

【表2】

(5) 000-247683 (P2000-283)

	比較例				
	1	2	3	4	5
SiO <sub>2</sub>	54.6	60.0	56.0	64.0	59.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.5	—	2.2	1.1	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.3	13.0	11.4	12.0	12.0
CaO	22.3	23.0	18.4	20.5	21.5
MgO	0.8	3.0	2.2	1.5	2.8
ZnO	—	—	5.2	2.0	2.1
MgO+ZnO	0.8	3.0	7.4	3.5	5.3
Na <sub>2</sub> O	0.3	0.1	0.9	0.2	0.2
K <sub>2</sub> O	0.3	0.5	0.2	0.5	0.2
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	0.6	0.6	1.1	0.7	0.4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	0.3	0.3	0.2	0.2
TiO <sub>2</sub>	0.2	0.1	3.3	0.1	2.0
F <sub>2</sub>	0.5	—	—	0.7	—
紡糸温度 (°C)	1205	1280	1195	1310	1250
液相温度 (°C)	1070	1190	1100	1170	1160
ΔT (°C)	135	90	95	140	90
耐酸性 (%)	25.5	0.5	1.0	0.3	0.6
耐水性 (%)	0.3	0.2	0.4	0.3	0.3
誘電率	6.4	6.9	7.2	6.5	6.9

## 【0020】

【発明の効果】本発明は、請求項1に記載した組成のガラス繊維を製造することにより、原料の溶解性を良くし生産性をあげるために、大きな影響を持つB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びF<sub>2</sub>の含有量を出来る限り少なくしたガラス繊維にもかかわらず、生産性を下げることなくEガラス繊維と同様にし、しかも耐酸性を向上させ、誘電率を小さくするという、困難な課題を解決することが出来た。また高価なTiO<sub>2</sub>を原料に極少量使用するかあるいは原料として配合することなく製造が可能なので経済的にも有利である。

にし、しかも耐酸性を向上させ、誘電率を小さくするという、困難な課題を解決することが出来た。また高価なTiO<sub>2</sub>を原料に極少量使用するかあるいは原料として配合することなく製造が可能なので経済的にも有利である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G062 AA05 BB01 DA06 DB04 DC02  
 DC03 DD01 DE02 DB03 DF01  
 EA01 EB01 EB02 EC01 EC02  
 ED02 ED03 EE04 EF01 EG01  
 FA01 FA10 FB01 FB02 FC01  
 FD01 FE01 FF01 FG01 FH01  
 FJ01 FK01 FL01 GA01 GB01  
 GC01 GD01 GE02 HH01 HH03  
 HH05 HH07 HH09 HH11 HH13  
 HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03  
 JJ05 JJ07 JJ10 KK01 KK03  
 KK05 KK07 KK10 MM15 NN33  
 NN34